

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 20/06

P04CG-007CN

C08F 2/00 C09K 11/06

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133258.1

[43] 公开日 2002 年 3 月 6 日

[11] 公开号 CN 1338479A

[22] 申请日 2001.9.17 [21] 申请号 01133258.1

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

代理人 曹桂珍

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 姬相玲 蒋世春 陈延明

田世哲 孙琦 姜炳政

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 无溶剂型高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法

[57] 摘要

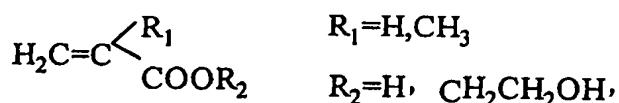
本发明提供一种无溶剂型高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法，本方法采用传统的 sol-gel 反应，将无机组分的前驱体正硅酸乙酯，乙烯基单体和稀土配合物都加入到溶胶体系中，在弱酸，如乙酸的存在下水解和缩合，弱酸在此即是调节 pH 值又起到增进两相相溶性的目的。搅拌混合成为均相溶胶，然后凝胶化。之后利用热聚合方法引发单体聚合，从而获得有机/无机纳米杂化发光材料。聚合原理为自由基聚合。本发明是在无共溶剂的条件下进行的，可制备收缩的杂化材料，且制备周期短，聚合方法简单易行，易于工业化。可作为发光显示和滤波材料应用。

ISSN 1008-4274

01·09·19

权 利 要 求 书

1. 一种无溶剂型高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法，是以传统的 sol-gel 法为基础，其特征在于采用的乙烯基单体结构如下式：



采用的稀土配合物如下：

铕(III)2-噻吩甲酰三氟丙酮 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3$

• phen

铕(III)2-噻吩甲酰三氟丙酮十六烷基吡啶配合物

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Eu}(\text{TTA})_4$

铽(III)水杨酸配合物 $\text{Tb}(\text{Sal})_3$

铽(III)水杨酸 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{phen}$

铽(III)乙酰丙酮 1, 10-邻菲罗啉配合物 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$

在制备过程中，正硅酸乙酯 (TEOS)，乙烯基单体，稀土配合物以及水、冰醋酸和过氧化苯甲酰同时加到一起，正硅酸乙酯和乙烯基单体的重量百分比为 90-10%: 10-90%，加入水、冰醋酸和过氧化苯甲酰 (BPO)，它们的重量比为水: 冰醋酸: 正硅酸乙酯=0.3-1.5: 0.5-2: 1，过氧化苯甲酰: 乙烯基单体=0.001-0.01: 1，稀土配合物-1-占正硅酸乙酯和乙烯基单体的总重量的 0.1-3%，搅拌溶液，反应进

01·09·19

行 2-48 小时后，形成均相的溶胶，凝胶的制备温度为 30-50℃，形成凝胶后；室温陈化 1 周；之后加热聚合在 60-80℃，时间为 10-30 小时，然后置于 70-100℃烘箱中加热干燥 2 周；得到在紫外光下激发可发出耀眼的红色和绿色荧光的杂化发光块。

2. 如权利要求 1 所述的无溶剂型高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法，其特征在于乙烯基单体是丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯。

说 明 书

无溶剂型高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法

技术领域：本发明属于无溶剂型高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法。

背景技术：溶胶-凝胶（sol-gel）法是由元素烷氧化物（前驱体）经水解和缩合后生成元素氧化物的方法，是通常制备无机玻璃和陶瓷的方法，它特有的低温反应为制备各种微结构的有机/无机纳米杂化材料提供了可能（① G. Philipp, H. Schmidt. J. Non-cryst. Solids 1984, 63, 283）。有机/无机纳米杂化材料是近十几年来迅速崛起的，涉及高分子化学与物理、无机化学、生物科学、胶体化学和材料科学等多学科交叉的前沿领域之一。稀土化合物具有发光、磁性和催化等特性。就发光性能而言，具有发光强度高、色纯度高等特点。但一般的稀土化合物是经高温烧结得到的，这样的粉末样品是不溶解和不熔化的物质，作为分散相很难均匀地分散在高聚物的基体中，而具有有机配体的稀土化合物不仅具有优异的发光性能，还具有良好的溶解性，使制备高聚物/稀土化合物杂化发光材料成为可能。八十年代中期以来，人们将罗丹明 6G 等激光染料掺入到 SiO_2 凝胶中，在可调谐染料激光增益介质方面做了一些工作（①D. Avnir, D. Lery, R. Reisfeld J Phys Chem 1984, 88, 5956; ②T. Jin, S. Tsutsumi, Y. Deguchi, K. Machida, G. Adachi, J Electrochem Soc 1995, 142, L195; ③T. Jin, S. Inoue, S. Tsutsumi, K. Machida, G. Adachi J

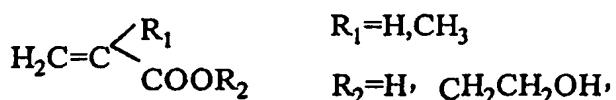
Non-CrystSolids1998, 223, 123)。但由于无机高分子 SiO_2 的机械加工性能差，难以满足光学功能材料的要求。改善的途径通常是将可溶性高分子引入到无机网络中，或将无机 sol-gel 前驱体引入到高分子基体中，或将有机和无机组分共同反应，原位合成。但制备过程中需要解决的一个问题就是收缩问题。因为通常的 sol-gel 方法，无机物与有机高分子单体必须在共溶剂中反应，最后块状样品需经过共溶剂的缓慢蒸发而得到，这就引起样品的收缩。所以制备小尺寸收缩甚至不收缩的杂化材料备受关注。从文献报道，九十年代初期 Novak 等人报道了非收缩的有机/无机杂化材料的制备 (①M. W. Ellsworth, B. M. Novak J Am Chem Soc 1991, 113, 2756; ② B. M. Novak , C. Davies Macromolecules 1991, 24, 5481; ③ B. M. Novak, M. W. Ellsworth Mater Sci & Eng 1993, A162, 257; ④M. W. Ellsworth, B. M. Novak Chem Mater 1993, 5, 839; ⑤B. M. Novak Adv Mater 1993, 5, 422)。它们是利用反应物水解下来的产物是可聚合的单体这一思路，来设计这个实验的，构思巧妙。但合成这种反应的单体的难度通常较大。

发明内容：本发明的目的是提供一种无溶剂型高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料的合成方法。本方法采用 sol-gel 反应，先将 SiO_2 的前驱体正硅酸乙酯(TEOS)与乙烯基单体以及稀土配合物混合，加入水和弱酸，弱酸既起到调节溶胶液 pH 值的作用又有增加有机/无机组分相溶性的目的，最后形成凝胶，再利用热聚合反应聚合乙烯基单体，样品保持稀土离子(Eu^{3+} , Tb^{3+})特征发光，得到光学透明的块

状高聚物/稀土化合物纳米杂化发光材料。

本发明的合成技术是以传统的 sol-gel 法为基础，无机组分采用前驱体正硅酸乙酯在乙酸催化下水解成溶胶，同时加入乙烯基单体和稀土配合物，最后形成凝胶。凝胶中的乙烯基单体的聚合是热聚合，聚合原理为自由基聚合。

本发明中采用的乙烯基单体结构如下式：



本发明中采用的稀土配合物如下：

铕(III)2-噻吩甲酰三氟丙酮1,10-邻菲罗啉配合物 $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{phen}$

铕(III)2-噻吩甲酰三氟丙酮十六烷基吡啶配合物 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}\text{Eu}(\text{TTA})_4$

铽(III)水杨酸配合物 $\text{Tb}(\text{Sal})_3$

铽(III)水杨酸1,10-邻菲罗啉配合物 $\text{Tb}(\text{Sal})_3 \cdot \text{phen}$

铽(III)乙酰丙酮1,10-邻菲罗啉配合物 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$

乙烯基单体是丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟乙酯。在制备过程中，正硅酸乙酯(TEOS)，乙烯基单体，稀土配合物以及水、冰醋酸和过氧化苯甲酰同时加到一起，TEOS 和乙烯基单体的重量百分比为 90-10%: 10-90%，加入水、冰醋酸和过氧化苯甲酰(BPO)，它们的重量比为水: 冰醋酸: TEOS=0.3-1.5: 0.5-2: 1, BPO: 乙烯基单体=0.001-0.01: 1，稀土配合物占 TEOS 和乙烯基单体的总重量的 0.1-3%，起始时分相，搅拌溶液，反应进行 2-48 小时

后，形成均相的溶胶，凝胶的制备温度为 30~50℃，最后形成凝胶。之后将反应器封口，在封口材料上扎一些小孔，放在室温下陈化 1 周。在 60~80℃下加热聚合 10~30 小时，此时乙烯基单体聚合成聚合物，即聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸羟乙酯、聚甲基丙烯酸羟乙酯。然后在 70~100℃下干燥 2 周。得到在紫外光下激发可发出耀眼的红色和绿色荧光的杂化发光块。

本发明的最大特点是在传统的 sol-gel 方法的基础上，突破一般的反应时需用共溶剂来溶解有机与无机组分的方法，避免了最后干燥的过程中因溶剂的挥发引起的样品收缩问题，此方法简单易行，且材料制备的整个过程易于工业化。

具体实施方式：

实施例 1

含 Eu(TTA)₃• phen 的红色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 1.8g，甲基丙烯酸羟乙酯 0.2g，水 0.54mL，冰醋酸 0.9g，BPO 2mg，Eu(TTA)₃• phen 2mg，加到一起搅拌混合，48 小时后成为均相溶胶，在 30℃下凝胶，凝胶块在室温陈化 1 周，60℃下加热聚合 10 小时，最后在 70℃干燥 1 周，100℃下干燥 1 周，得淡黄色透明块状样品。

实施例 2

含 Eu(TTA)₃• phen 的红色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 0.2g，丙烯酸 1.8g，水 0.3mL，冰醋酸 0.4g，BPO 1.8mg，Eu(TTA)₃• phen 60mg，加到一起搅拌混合，2 小时后成为均

相溶胶，在 50℃下凝胶，凝胶块在室温陈化 1 周，80℃下加热聚合 30 小时，最后在 90℃下干燥 1 周，100℃下干燥 1 周，得淡黄色透明块状样品。

实施例 3

含 $C_5H_5NC_{16}H_{33}Eu(TTA)_4$ 的红色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 0.4g，甲基丙烯酸 1.6g，水 0.14mL，冰醋酸 0.4g，BPO 8mg， $C_5H_5NC_{16}H_{33}Eu(TTA)_4$ 5mg，加到一起搅拌混合，8 小时后成为均相溶胶，在 40℃下凝胶，凝胶块在室温陈化 1 周，70℃下加热聚合 20 小时，最后在 80℃下干燥 1 周，100℃下干燥 1 周，得淡黄色透明块状样品。

实施例 4

含 $Tb(Sal)_3$ 的绿色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 1.8g，丙烯酸羟乙酯 0.2g，水 0.54mL，冰醋酸 0.9g，BPO 2mg， $Tb(Sal)_3$ 60mg，加到一起搅拌混合，36 小时后成为均相溶胶，在 40℃下凝胶，凝胶块在室温陈化 1 周，70℃下加热聚合 10 小时，最后在 80℃下干燥 1 周，100℃下干燥 1 周，得淡紫色透明块状样品。

实施例 5

含 $Tb(Sal)_3 \cdot phen$ 的绿色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 0.8g，甲基丙烯酸羟乙酯 1.2g，水 0.4mL，冰醋酸 0.8g，BPO 6mg， $Tb(Sal)_3 \cdot phen$ 20mg，加到一起搅拌混合，24 小时后成为均相溶胶，在 30℃下凝胶，凝胶块在室温陈化 1 周，80℃下

加热聚合 20 小时，最后 90℃下干燥 1 周，100℃下干燥 1 周，得淡紫色透明块状样品。

实施例 6

含 $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$ 的绿色杂化发光材料

取正硅酸乙酯 1.2g，丙烯酸羟乙酯 0.8g，水 0.5mL，冰醋酸 0.5g，BPO 4mg， $\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot \text{phen}$ 40mg，加到一起搅拌混合，36 小时后成为均相溶胶，在 40℃下凝胶，凝胶块在室温陈化 1 周，60℃下加热聚合 30 小时，最后在 80℃下干燥 1 周，100℃下干燥 1 周，得淡紫色透明块状样品。